

油层物理化学机理

〔苏〕И.Л.马尔哈辛 著

李(学)图书馆
100-100



石油工业出版社

28124

TE 311

油层物理化学机理

〔苏〕И.Л. 马尔哈辛 著

李殿文 译

石油工业出版社

内 容 提 要

本书叙述了决定地层原油渗流运移的物理化学过程。研究了油层孔隙介质、原油及某些活性组分、化学剂之间影响驱油效率的规律。特别提出原油中沥青胶质和表面活性物质的含量在实践中的重要作用。强调欲提高采收率必须在传统的基础上加强油层物理化学机理的研究。还介绍了在油层压力、温度条件下驱油试验的设备和方法。是油田开发和采油专业者很好的参考书。

DP45/14

Илья Львович Мархасин

Физико-химическая Механика Нефтяного пласта

Издательство «Недра»

Москва 1977

油层物理化学机理

〔苏〕И.Л.马尔哈辛 著

李 殿 文 译

石油工业出版社出版

(北京安定门外外馆东后街甲36号)

妙峰山印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米32开本8³/₄印张188千字 印1—1,500册

1987年1月北京第1版 1987年1月北京第1次印刷

书号: 15037·2549 定价: 1.80元

译 者 的 话

苏联И.Л.马尔哈辛的《油层物理化学机理》一书，初版于1977年末在莫斯科出版，是一本很有价值的专著。它较全面地论述了地层原油渗流的物理化学过程，特别是对原油活性组分在油层（固体表面）的吸附，从而形成边界层，影响驱油效率等一些机理问题，作了较深入的研究和探索。

在整个油田开发过程中，主要的问题是增加产油量和提高采收率。对于这个问题，虽然方法多，措施异，但其出发点无非有二：一是增加波及系数，二是提高驱油效率。前者主要由地质技术条件决定，后者则由孔隙介质和渗流流体的物化性质制约。增加波及系数，主要是在工艺措施上下功夫。提高驱油效率，则必须研究孔隙介质、地下原油和驱油剂三者 in 渗流中所发生的过程。

该书恰是对于这一过程作了较深入全面的研究，指出在这个过程中岩石成分及结构，原油组分，特别是其中的活性组分沥青胶质中所含极性物质卅族金属络合物起的坏作用。它使原油吸附在岩石（孔道）表面，形成表面层（原油-岩石之间的界面层），即使驱油剂通过也难被洗下，从而影响了驱油效率。

该书对于这个问题不仅有定性而且有定量分析研究，既有室内试验数据亦有矿场实际资料。

该书的出版，正如作者所说，是首次综合研究苏联国内

外资料的尝试，它标志了当时油层研究及提高采收率研究已进一步深入，启示我们在油田开发及提高采收率研究方面，不仅着重于机械力学、渗流力学上，还应该深入到油层的物理化学机理中，大力开展低界面张力驱油剂的研制。

该书不仅具有科研学术价值，更有指导生产的实践意义。例如，目前油田开发设计，布井采油中，尚未注意到原油的沥青胶质及其甾族金属络合物含量的情况。任何一个油田的不同部位（顶部、边部或翼部），不同区块，原油的沥青胶质及其甾族化合物的含量是不同的。如果使沥青胶质及其甾族化合物含量较多、较重质、粘度较高的原油进入沥青胶质及其甾族化合物含量较少、较轻质、粘度较低的原油中，就会造成附加吸附，因而降低了渗透率和驱油效率。所以，为保证目前稳产及提高最终采收率，开发设计人员必须掌握油层物理化学机理知识。

该书既然是作为一本机理研究专著，故而偏重于室内试验及其仪器设备的介绍，且不厌其烦，时有赘述，而矿场资料稍嫌单薄。尽管如此，终不失为甚有裨益的参考文献。

该书译文经祁庆祥同志校审，译者在此表示感谢。译文中缺点或错误在所难免，恳望读者批评斧正。

序 言

提高采收率问题，乃是采油工业的主要问题之一。人所共知，地层原油采收率变化范围在 7—70%，平均不过 50%。因此，采油量随着新油田的开发增长。

我们确信，原油-造岩矿物-束缚水之界面上所发生的分子表面作用过程，应该是从地层采出的原油如此少的主要原因之一。

储油层，本身就是饱和液体和气体的孔隙介质。既然含油岩石孔道表面一部分是亲水的，另一部分是憎水的，则岩石表面的油湿性也是各种各样的。亲水和憎水部分的分布、数量及其交替，均由造岩矿物的性质、饱和地层液体的物理化学性质和地层束缚水的含量决定。根据在许多油田进行的研究，曾划分出储油层不同表面的下述分布（%）：

	碎屑岩	碳酸盐岩
亲水	27	8
憎水	66	84
中间润湿性 ^①	7	8

所以，大部分孔道表面都是亲油气和亲了油气的。油层亲油气和亲了油气的部分的存在，就造成了它与原油直接接触，因而，也就使原油的表面活性组分在岩矿表面吸附。所

①根据润湿接触角将储层划分为三类，亲水（ $0^\circ < \theta < 75^\circ$ ）、憎水（ $105^\circ < \theta < 180^\circ$ ），中间（ $75^\circ < \theta < 105^\circ$ ）润湿性储层。——作者

形成的原油边界层的大小，可与储层孔道的大小等量齐观。在成分方面（特别是重质组分含量高者），原油的边界层与体相原油有差别。因此，边界层具有高粘度和极限剪应力。边界层中的大部分原油，或者在开采层驱油压力梯度下一般不流动，或者在油层里形成附加渗流阻力。对比油层孔道半径和原油边界层厚度，并考虑油层中憎水表面居多，则可以推测，油层内尚有大量残余油仍呈边界-束缚状态。

所以，首先必须研究决定原油边界层结构的各种力的性质，以及决定边界层结构的诸因素：岩矿性质、原油组分和原油物理化学性质。这样的综合研究，为科学而有根据地选择合理利用储油层中表面力作用油层的方式，建立可使边界层原油转为游离状态，从而提高油层采收率提供了可能性。因此，研究液体和气体同岩矿在边界上所发生的过程，则是油层物理化学机理的主要内容。

现在向读者提供的这本专著，阐述了笔者与助手们近十年来独创研究的资料，并对国内外其他学者的类似研究进行了分析。

本书的思想，是在与彼得·亚力山大罗维奇·列宾杰尔院士交往影响下而产生的，如今笔者只能深切地追念着他的鲜明形象了！

笔者对戈里高利·伊萨科维奇·傅克斯教授表示特别的感激和深厚的谢意，同他的交谈和讨论，使笔者和他的学生们研究方向深受影响。

笔者应该向自己的助手和学生B.C.鲍格丹诺夫、Э.А.佳丽雅莫娃、Г.М.古斯马诺娃、О.Ф.康德拉绍夫、Н.И.斯科莫罗夫斯卡娅、Л.Н.斯特拉兹和B.P.斯特罗金娜表示深深的感谢，因为他们参加了长期而费力的试验。笔者还要

深深地感谢物理教研室的工作人员B.C.鲍格丹诺夫、Г.М.古斯马诺娃、B.И.祖耶娃、H.B.麦连季耶娃、H.Л.拉津科娃、Л.Х.吴佳舍娃和E.H.沙拉弗特季诺娃，是他们帮助整理装订了手稿。

考虑本书是对同类资料加以总结的首次尝试，则笔者对读者的批评和意见将会非常感谢。

目 录

第一章 原油的表面活性组分.....	1
石油酸.....	3
原油的沥青胶质组分(1—4).....	5
沥青质分子的电荷量及迁移率.....	19
原油的卟族金属络合物.....	23
卟族金属络合物的表面活性.....	27
卟族金属络合物对原油表面活性的影响.....	33
原油活性组分的介电性.....	36
第二章 原油-岩石矿物界面的吸附过程.....	40
吸附, 吸附力的性质.....	41
原油沥青质为固相吸附的研究方法(1—3).....	44
静态条件下原油沥青质吸附的研究(1—5).....	52
动态条件下原油沥青质吸附的研究(1—2).....	63
吸附层沥青质性质的研究.....	69
沥青质卟族金属络合物含量对吸附值的影响.....	71
第三章 液体-固相边界层的基本概念及边界层性质 的研究方法.....	74
✓ 固相表面液体边界层的形成机理.....	74
边界层的物理性质.....	79
边界层性质的研究方法.....	83
面平行圆盘法.....	88
共振法.....	96
毛细管压力法.....	100
离心场法.....	103

边界层理论在油田开发过程中的应用	112
第四章 原油边界层的性质和结构	117
原油残余边界层厚度与驱动压力梯度的关系	117
原油有效边界层厚度与毛细管半径的关系	121
原油物理化学性质对边界层厚度的影响	123
确定有效边界层厚度的诺模图的编制方法	125
原油边界层分馏烃类成分的变化	131
沥青质分子量及其吸光系数随原油边界层深度变化的 规律	138
原油边界层厚度与固相底层特性的关系	140
原油边界层剪切弹性的研究	141
窄隙中原油结构形成的特点	144
窄隙中原油粘度的研究	149
窄隙中原油流动的机理	153
第五章 原油边界层对原油在孔隙介质中渗流的影 响	156
试验设备(1—3)	158
YK型联合装置(1—5)	170
原油在窄隙和单根毛细管中渗流衰减过程的研究(1—2)	180
原油在各种孔隙介质中渗流衰减过程的研究	186
原油渗流衰减过程研究的某些综合	194
第六章 吸附对孔隙介质水驱油过程的影响	199
原油活性组分对其固相表面水洗油的影响	200
吸附对毛细管油置换水的残余水饱和度和毛细管水驱油的 残余油饱和度的影响(1—2)	205
试验设备(1)	209
原油边界层对孔隙介质残余油水饱和度的影响(1)	214
水驱油试验速度的选择	218
确定最终驱油效率的油层模型长度的选择	221

确定无水驱油效率的油层模型长度的选择.....	223
✓ 吸附效应对水驱油指标的影响.....	229
原油甾族化合物含量对最终驱油效率的影响.....	231
采收率与油层驱油方向的关系.....	235
原油边界层对孔隙介质完全驱油的影响(1—2).....	242
参考文献.....	246
本书出现的单位与法定计量单位换算.....	268

第一章 原油的表面活性组分

不同油田，甚至同一油田的原油，在其成分和物理性质方面都有明显差别（见表1），但是，所有的原油都或多或少地固有表面活性。还在四十年代初，已有M.M.库萨科夫、П.А.列宾杰尔和K.E.金钦科[88]，尔后又由Φ.А.特列宾[178]，就曾确定过，原油在孔隙介质中渗流时，将会同时使流量有某种减少。上述研究者把这种现象解释为在孔隙通道表面形成原油极性组分吸附层的结果。这些极性组分改变着固体表面的分子属性，并且是形成其流变性不同于游离态原油的胶体化边界层的基础。正因如此，则使孔隙介质的渗流孔道截面缩小，渗透率和原油采收率即随之下降。

许多研究者[8、45、46、102、111、112、124]都曾指出过孔隙介质中原油的异常性质，而其表现愈多，则原油渗流速度愈小。对比孔隙介质渗流规律，驱油和驱替与原油等粘非极性液体的规律表明，使上述过程产生困难的一些现象，是与原油含有表面活性组分紧密相关的[9、45、157、184]。渗流衰减越大及相应的驱油效率越小，则说明原油中的表面活性物质也就越多。

B.B.杰夫利卡莫夫及其助手的研究[46—48、163]表明，在地层条件下原油具有结构力学性质。原油的表面活性组分形成空间结构，阻碍原油在孔隙介质中的运动，因而也就阻碍它的驱替。在原油和岩矿接触面上形成具有异常性质的油层，其厚度可与储油层孔隙通道半径等量齐观[30、

表 1 苏联不同油田原油特性[127]

原 油	在20°C 时的密度 克/厘米 ³	分 子 量	在°C时的粘度 厘施		含 量, %					酸 值 毫克氢氧化钾 克 原 油	
			20	50	蜡	硫	氮	硫酸 胶质	硅 胶 质		沥 青 质
亚列格斯克	0.9449	452	786.30	406.00	1.45	1.11	0.37	50	29.40	3.68	0.68
科祖巴耶夫	0.8516	342	7.89	3.74	6.71	1.41	0.10	28	8.30	1.44	0.10
阿尔兰	0.8918	—	39.70	13.50	3.40	3.04	0.33	76	16.60	5.80	—
切克马舍夫	0.8981	294	57.20	19.20	4.03	3.10	—	74	21.70	8.00	—
罗马什金	0.8620	232	14.22	5.90	5.10	1.61	0.17	34	10.24	4.00	0.14
穆汉诺沃	0.8462	215	13.28	4.84	6.90	1.18	0.12	28	7.50	2.24	0.65
克拉斯诺雅尔	0.9300	320	341.00	51.23	4.40	4.60	0.26	42	20.70	6.16	0.25
伏尔加沿岸	0.8230	175	8.35	2.69	8.50	0.47	0.023	14	6.30	0.41	0.14
别什库利	0.8787	190	13.54	5.50	3.80	1.68	0.04	14	9.00	0.30	0.09
卡拉达格含蜡油	0.8483	227	35.40	1.20	13.80	0.19	—	0	5.00	0.13	16.81
油 石 头	0.8844	255	23.60	9.10	0.30	0.25	0.21	22	12.00	0.58	2.77
加 兹 林	0.8174	156	2.24	1.31	痕迹	0.16	—	4	1.76	0.14	—
切 列 肯	0.8740	257	20.01	8.83	0.80	0.25	0.16	30	13.20	0.71	3.79
捷连乌久克	0.9354	362	230.50	38.90	0.46	1.22	0.04	21	14.05	0.83	4.46
乌 津	0.8419	233	—	11.56	29.40	0.13	0.07	—	9.70	1.00	0.09
乌斯季—巴霍克	0.8836	288	26.12	11.35	2.25	1.53	0.19	44	11.10	2.30	0.14

105、108、113、118、119、120、122、136〕。

水从孔隙介质驱油，同时也使两种液体中的水滴和油滴发生分散或聚合〔9、184〕。曾有确定，原油含有表面活性物质愈多，则乳化液分散程度就愈高，并且存留时间也就愈久〔154、156〕。

对于上述研究和在下面将要探讨的国内外许多其它研究的分析，使我们可以肯定地证明，原油在油层中的运移及其采出，在许多情况下是由在岩矿-饱和油层的液体和气体-驱替剂之相间界面上发生的分子表面过程，以及原油的表面活性组分的性质和含量所决定的。

Л.А.列宾杰尔、М.М.库萨科夫、К.Е.金钦科和Л.Г.古尔维奇的研究〔42、88〕曾确定，原油的表面活性是由原油中的极性化合物总含量所决定的，而这种化合物集中在油的高分子、重质组分中，并且属于表现有不同性质相间界面（表面）活性的多环有机化合物类。现在来较详细地研究这种化合物及其性质。

石 油 酸

1874年，艾赫列尔从阿普歇伦半岛的一些原油中首次分离出酸。同年，海利和米丁基从罗马尼亚的原油里也得到了酸。对酸的成分和性质的研究表明，这是一些饱和羧酸。稍后，马尔科甫尼科夫和奥格洛勃林又从巴库原油中发现一组新的饱和烃一环烷烃，将其称做环烷，从这种原油中分离出的 $C_nH_{2n-2}O_2$ 或 $C_nH_{2n-1}COOH$ 成分的酸，则相应地称为环烷酸。尽管石油酸中含有低脂肪酸，但“石油羧酸—环烷酸”这个通名却一直延用至今。

原油中环烷酸含量为百分之零点几，有时达到1%，很

少到 2 % [132、168]。在与碱水接触时，环烷酸即形成盐，而这些盐是水溶性表面活性剂，能降低油水界面张力。

B.Г.马雷舍克[101]根据原油-水（里海海水和地层碱水）界面张力值，曾提出一个由其中环烷酸含量而决定的原油分类（见表 2）。

表 2 根据活性的原油分类[96]

原 油	环烷酸含量 %	油水界面张力(尔格/厘米 ²) ^①	
		海 水	地 层 水
非 活 性	至 0.06	25—35	25—35
低 活 性	0.10—0.25	14—25	7—8
活 性	0.30—1.00	14—25	1—7
高 活 性	1.00—2.50	12—25	1

①这个单位等于达因/厘米。——译者。

环烷酸是很强的乳化剂，但是，沥青质却是油水乳液的主要稳定成分[144]。环烷酸很容易在原油-岩矿界面上吸附。原油中由于出现环烷酸而在一定程度上抑制沥青质的吸附（20~30%）[102]。但是，即使存在环烷酸的条件 下，沥青质对岩矿表面也有极大的憎水化作用[176]。

只有阿普歇伦半岛的原油含环烷酸比较高，乌克兰和摩尔达维亚的某些原油的含量也突出[132]，但伏尔加-乌拉尔地区和西西伯利亚油区油田的原油，则实际不含环烷酸。因此，这些原油的表面活性，以及原油在地层中运移并从地层里采出来，在很多情况下是由原油的沥青胶质组分的含量而决定的。

原油的沥青胶质组分(1—4)

沥青胶质物质是最复杂而且最少研究的石油组分。许多研究者在断定原油表面活性在增加时,将这一现象与沥青质含量的增长而联系了起来[42、168、196]。

重质原油的胶质含量达到40—50%[168],沥青质含量则可达到10%以上[132]。

有较大一部分石油的胶质,在化学上为中性物质。在胶质里集中了大量的亚硫、氧、更常有低价氮石油化合物。这说明石油胶质的极性和表面活性相当高[168]。氧和硫的含量,以及所有杂原子的总含量,随着色层分离法分离出来的胶质组分极性的增加而增加。在这个序列里,酸性、表面活性、介电系数和分子量都在增加[168]。

胶质的分子量波动范围在600—1000。利用单层压力法和滴定法计算出的分子量为0.10—0.80毫微米²。

利用石油醚或单体烷烃C₃—C₇将原油沉析,很容易分离出沥青质。沥青质的这一性质是作为将其逐级分类的基础的[158、161]。

在复杂的多组分体系中,例如石油中,多环烃和胶质之间,胶质和沥青质之间,没有明显的转换,这说明它们在分子量和类型方面的差别不大。所以,在一定条件下,胶质可能向沥青质转化。当从原油中沉析沥青质时,也有一定量而在结构上接近的较高分子的胶质沉析,所以,为了更有效地分离沥青质,便进行再沉析。

胶质和沥青质化学成分的异同,由胶质形成沥青质的可能性,均使我们可以推测,沥青质是胶质的缩合物。沥青质的分子具有多环结构,而在其结构中,芳香环是重叠排列

的（环的大小在0.85—1.50毫微米）。环是以环烷基烷链相连接的。根据X-射线结构分析资料可以推测出，三维脂族或环烷类环的距离为0.55—0.60毫微米。芳香环的分层厚度等于0.16—2.0毫微米。比较沥青质和其它高缩合芳香族化合物在有机溶剂中的溶解度，可以作出结论：沥青质分子芳香结构含有不到五个苯环。

沥青质的化学结构是非常多样的：从脂族元素在分子中占优势的化合物到高缩合芳香体系和从纯烃到各种极性基的多环化合物。所以，把沥青质是作为不依化学性质而按溶解度结合的一类物质加以研究的。考虑到储油岩石性质和原油组成成分是在一个油藏内变化的，以及注意到与油接触的地层水的物理化学作用和生物化学过程，可以推测，沥青质的物理化学性质是不同的。

由于原油化学成分及油中沥青质的浓度而决定，则沥青质可能呈真溶液或胶体溶液的形态而存在。在高粘度原油中，沥青质就是呈胶体状态的。在这种体系中，沥青质呈分散相，而烃类和胶质则为分散介质。沥青质的分散度是由分散介质的性质所决定的。根据电子显微镜下X-射线衍射资料确定的胶态离子半径为5.0—15毫微米。

正如C.P.谢尔金科所指出，胶体体系（溶胶和凝胶）的状态是取决于许多因素的，其中沥青质的浓度、烃类和胶质的数量比、沥青质的分子量和化学性质，则是主要因素。将其缔合或附聚就会有固体沉淀物析出[168]。

将原油和岩石界面的沥青质浓缩，则能使得沥青质在整个原油体相内呈真溶液，而在边界层呈胶体溶液。沥青质的浓度及其化学结构，均对边界层的物理化学性质，首先是其流变性，有着重要影响。